

1 - se jp49099133/PN/XPN - 1

** SS 1: Results 1

Doc. 1-1 on ss 1 from WPIL using MAX

1/1 WPIL

(C) Derwent

Title

Cataphoretic coating compsn for hard baked films - with sulphonic or carboxylic ester in aq thermosetting resin compsn with nitrogen-basic component(s)

Patent Data

Patent Family

DE2360098 A 19740612 DW1974-25 *

FR2208953 A 19740802 DW1974-40

JP49099133 A 19740919 DW1974-47

GB1413054 A 19751105 DW1975-45

CH-575987 A 19760531 DW1976-25

DE2360098 B 19760930 DW1976-41

JP77000770 B 19770110 DW1977-05

Priority n° 1972CH-0017641 19721205

Covered countries 5

Publications count 7

Abstract

Basic Abstract

DE2360098 A Ester (I) of aromatic mono-and/or polysulphonic and/or mono- or di-carboxylic acids is used as latent hardener in an acid or neutral or slightly alkaline, aq. thermosetting lacquer (II), suitable for cathodic deposition, so that the "test hardness" of the baked film is increased by $\geq 10\%$. Component (II) contains (a) as binder, polymer and/or polycondensate resin(s) and opt. thermosetting amino or phenolic plastics, in which ≥ 1 resin component is N-basic and/or and N-basic cpd. is dissolved or dispersed in the water and ≥ 1 resin component is thermosetting; and (b) the usual additives for this type of lacquer. The compsn. is used in (un)pigmented form in aq. electrodepositing lacquers, from which a water-insol., basic deposit is formed on a conducting substrate, acting as cathode, by DC and/or pulsating current. (I) is used in an amt. 0.1-5 wt.% w.r.t. (II). Problems in curing cataphoretic coatings are eliminated.

Patentee, Inventor

Patent assignee (FARH) HOECHST AG (REIC) REICHULD ALBERT CHEM AG

IPC

IPC C08J-003/24 C09D-003/48 C09D-005/00 C23B-013/00

Accession Codes

Number 1974-45668V [25]

Codes

Manual Codes CPI: A07-A04 A08-D A11-B05A A12-B01 G02-A02B G02-A03

Derwent Classes A21 A82 G02

Updates Codes

Basic update code 1974-25

Equiv. update code 1974-40; 1974-47; 1975-45; 1976-25; 1976-41; 1977-05

..st

AQUEOUS THERMOSETTING LACQUERS WHICH CAN BE DEPOSITED CATHODICALLY

Patent Number: ☐ GB1413054
Publication date: 1975-11-05
Inventor(s):
Applicant(s):: HOECHST AG
Requested Patent: ☐ JP49099133
Application
Number: GB19730053544 19731119
Priority Number(s): CH19720017641 19721205
IPC Classification: C09D5/40 ; C08J3/24
EC Classification: C09D5/44K2
Equivalents: ☐ CH575987, ☐ DE2360098, ☐ FR2208953, IT1002344, JP52000770B,
JP872008C

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑤ Int. Cl².

C 09 D 5/40
C 09 D 3/18
C 25 D 13/10
C 08 K 5/10
C 08 K 5/42

⑤ 日本分類

24(3)D 11
24(3)B 8
25(1)A 271.3
24(7)B 4
24(7)D 01
12 A 42

⑤ 日本国特許庁

特 許 公 報

庁内整理番号 6746-48

① 特許出願公告

昭52-770

④ 公告 昭和52年(1977)1月10日

発明の数 1

(全11頁)

1

2

④ 陰極で析出する熱硬化性水性ラッカー

② 特 願 昭48-136451

② 出 願 昭48(1973)12月3日

公 開 昭49-99133

④ 昭49(1974)9月19日

優先権主張 ③ 1972年12月5日 ③ スイス
国 ④ 17641/72

⑦ 発 明 者 マンフレッド・シュレーダー

ドイツ連邦共和国ハンブルク73
ザッセンブルガー・ベック101
ー

⑦ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国6230フラン
クフルト/マイン80

⑦ 代 理 人 弁理士 砂川五郎 外1名

⑤ 特許請求の範囲

1 重合物樹脂、重縮合物樹脂の単独又は混合物
及び場合により熱硬化性アミノプラスト及び/
又はフェノールプラストを結合剤として含み、更
に陰極で析出する水性ラッカーに普通の添加剤を
含有しており、その際少くとも1つの樹脂成分は
窒素塩基性であつて水稀釈性であるか窒素塩基性
化合物によつて水に溶解性又は分散性にされてい
ること、そして少くとも1個の樹脂成分が熱
硬化性であり、窒素塩基性結合剤又は乳化剤
として作用する化合物が低級カルボン酸又は無機
鉍酸との塩として存在する如き酸性ないし中性若
しくは弱アルカリ性であつて陰極で析出する熱硬化
性水性ラッカーにおいて、芳香族のモノー及び/
又はポリスルホン酸のエステル及び/又は芳香族
のモノー又はジカルボン酸のエステルを潜在性硬
化触媒として含有することを特徴とする陰極で析
出する熱硬化性水性ラッカー。

発明の詳細な説明

本発明は、結合剤として重合物樹脂、重縮合物
樹脂の単独又は混合物及び場合により熱硬化性ア
ミノプラスト及び/又はフェノールプラストを含
有しており、その際、少くとも1つの樹脂成分が
窒素塩基性であることにより水稀釈性であるか、
又は同時に窒素塩基性化合物によつて水に溶解性
又は分散性されていること、そして少くとも1つ
の樹脂成分が熱硬化性である如き、酸性ないし中
性若しくは弱アルカリ性であつて、陰極で析出す
る熱硬化性水性ラッカーに関する。

近年、窒素塩基性熱硬化性水性ラッカーを使用
する陰極電気浴ラッカー掛け法及びこの方法に適
した有機結合剤及びラッカーの製造法が特許明細
書等に説明されている。

例えば、ドイツ特許公告第1276260号、
米国特許第3455806号及び同第
3454482号、英国特許第1235293号、
カナダ特許第884929号、ドイツ公開公報第
1546840号、同第1930949号及び同
第2249378号、「ファルベ・ウント・ラッ
ク」第72巻第218-224頁(1966年)、
「ケミカル・エンジニアリング」1971年、第
114、116および118頁を挙げることで
きる。

しかし乍ら期待すべきその長所にも拘らず、
「電気泳動法」は、実質的な欠陥があるため、今
までのところ工業的に実用化されていない。本発
明の課題は、電気泳動により析出した被覆剤の硬
化に関連するこれらの欠陥を除くにある。

本発明の目的は、結合剤として重合物樹脂、重
縮合物樹脂の単独又は混合物及び場合により熱硬
化性アミノプラスト及び/又はフェノールプラ
ストを含み更に陰極で析出する水性ラッカーに普
通の添加剤を含有しており、その際少くとも1つ
の樹脂成分は窒素塩基性であることにより水稀釈
性であるか、又は窒素塩基性化合物によつて水に

3

溶解性又は分散性にされていること、そして少くとも1個の樹脂成分が熱硬化性であり、窒素塩基性結合剤、若しくは乳化剤として作用する化合物が低級カルボン酸塩又は無機鉍酸塩として存在する如き、酸性ないし中性若しくは弱アルカリ性であつて陰極で析出する熱硬化性水性ラッカーにおいて、芳香族のモノー及び／又はポリスルホン酸のエステル及び／又は芳香族のモノー又はジカルボン酸のエステルを潜在性硬化触媒として含有するラッカーを提供することにある。

ドイツ公開公報第2107239号には迅速網状化焼入れ法が説明されている。このメチロール基及び／又はエーテル化されたメチロール基含有重合体又は重合体混合物への添加剤として、結合剤に対し0.01乃至10重量%の量のスルホン酸エステルが使用されており、その際、結合剤として、フェノール樹脂又は尿素樹脂及び／又はメラミン樹脂の如きアミノプラストが、単独又は他の樹脂、例えばニトロセルロース・アルキド樹脂又は他のポリエステル、さらにメチロール基及び／又はエーテル化されたメチロール基含有ポリカルボン酸、あるいはポリアクリル酸アミド及び／又はポリメタクリル酸アミドならびにカルバミン酸エステルとして保護された形のN-メチロール基を含む重合体との組合せが使用されている。ドイツ公開公報第1919678号には酸硬化性樹脂の硬化触媒として、 α -メチロールベンゾインスルホン酸エステルの使用が説明されている。これら文献には、水溶性又は水稀釈性合成樹脂は全く挙げられていない。また、そこに説明された結合剤は電気化学的に析出するためのものでもない。

陰極で析出する水性ラッカーであつて、その構成成分が場合によつては低級アルコールで部分的に或いは完全にエーテル化されたアミノプラスト及び(又は)フェノールプラストの併用下に、熱縮合反応によつて硬化する様なものが使用される場合は充分な硬化は比較的高温で始めて可能となる。

本発明の課題は、殊に140-200℃の温度範囲で充分に硬化する水稀釈性であり、窒素塩基性熱硬化性ラッカーを提供することである。

本発明において陰極析出の際潜在性硬化触媒として使用されるエステルが被覆フィルムに均一に分散されて存在し、水浴中で充分な安定性を示す

4

ことはとうてい期待できなかつた。また、陰極で析出するラッカーフィルムを焼入れする際、迅速に網状化する焼入れ系が存在するとともに、その系において潜在性硬化触媒が硬化触媒及びレベリング剤としての働きも持ち、その結果、この場合少くとも二方向において同時に技術的進歩性を達成することもとうてい期待できないことであつた。

窒素塩基性であり、樹脂成分自身がその酸性ないし中性若しくは弱アルカリ性水溶液、乳化物又は分散物から陰極で析出する様な熱硬化性樹脂成分は、例えばドイツ公開公報第1546840号、同第1546854号及び同第2057799号並びにドイツ特許公告第1276260号に説明されている共重合樹脂である。すべての樹脂は、窒素塩基成分として、それらがアクリル酸(又はメタクリル酸)のエステルやアミド、あるいはビリジン系-又はイミダゾール(イミダゾリン)系-の如き窒素異項環化合物の群から作られた重合(共重合)可能なビニール化合物を含んでいる点で共通している。

エポキシドエステル系その他の窒素塩基性樹脂は殊にドイツ公開公報第1930949号、同第2001232号並びにカナダ特許第884929号及び英国特許第1235293号に説明されている。

それらのものはエピクロルヒドリンとビスフェノールA又は(酸触媒によつて製造された)ノボラック樹脂との然るべく変性した樹脂をも意味している。

ドイツ公開明細書第2057799号及び同第2249378号には、アルキド樹脂群を原料とする窒素塩基性重縮合物樹脂が記載されている。それらは例えばアルカノールアミン、脂肪族及び／又は芳香脂肪族ポリオール及び脂肪族及び／又は芳香族ポリカルボン酸若しくはそれらのエステルから製造できる。

前記窒素塩基性樹脂は20乃至200のアミン数を有する点で共通である。場合により存在する遊離カルボキシル基は5乃至10なる酸数を超えてはならない。

前記の焼入れ重合物および重縮合物は自己網状化性、他のものによる網状化性又は繩状化しないという性質を有することができる。網状化作用のある樹脂の場合-N-CH₂OH(R)、

5

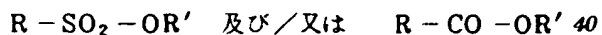
-R-OH、-COOH、-NH₂、-NHR 及び／又はオレフィン性二重結合の如き官能基が含まれていてもよい。

本発明のラッカーでは、窒素塩基性ではないが、窒素塩基性乳化剤によつて水に分散させることのできる重合樹脂及び／又は重縮合物樹脂も同様に使用できる。それらは同様に自己網状化性、他のものによる網状化性ならびに網状化しない性質を持つていことができる。そのために適当とみなされる樹脂はたとえばエポキシ樹脂、エポキシ樹脂エステル、適当に変性されたアルキド樹脂、アクリル樹脂又はこれら結合剤の混合物である。これらはドイツ公開公報第 1 6 4 4 7 0 2 号にも説明されている。

低級カルボン酸又は鉱酸で中和した後、乳化剤として重合樹脂、重縮合物樹脂並びにアミノプラスト及びフェノールプラストを水に分散するのに適した窒素塩基性化合物は、主として二級又は三級アミン並びに四級アンモニウム化合物である。そしてそれら窒素塩基性化合物は少くとも 1 個の置換基が疎水性であり、通常、それは長鎖の脂肪酸残基である。このような乳化剤はドイツ公開公報第 2 0 5 7 7 9 9 号及び同第 1 6 4 4 7 0 2 号に説明されている。

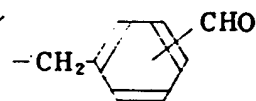
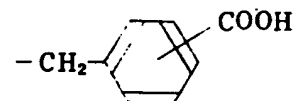
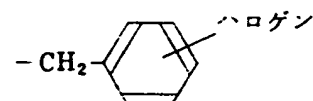
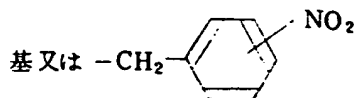
場合により併用すべき熱硬化性のアミノプラスト及び／又はフェノールプラストは尿素、尿素誘導体、メラミン、グアニミン、フェノール、アルキル化フェノール並びにビスフェノール A の如き多環フェノール化合物とホルムアルデヒドとのアルカリ縮合によつて得られるものである。とりわけ、低級アルコールで部分的にか或は完全にエーテル化された樹脂が適当である。特に電気析出に適している一部ないし完全にエーテル化されたメラミン樹脂及びグアニミン樹脂は例えばドイツ公開公報第 1 6 6 9 5 9 3 号並びにアメリカ特許第 3 6 6 1 8 1 3 号に説明されている。

本発明にいう潜在性硬化触媒とは、
式



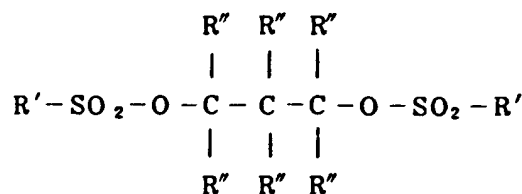
(式中 R はアリアル基又はアルキル基、好ましくはアリアル及び／又は置換アリアル基を示し、R' はアルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル

6



の如き置換アルキル基

10 を意味する。) の少くとも一つで示される化合物であり、殊に一般式



(式中、R' はアリアル基及び／又はアルキル基を意味し、R'' は水素原子及び／又はアルキル基を意味する。) で示される化合物であることもできる。

アルキル基とは炭素数 1 8 までの炭素原子鎖を意味する。またアリアル基としては、例えばフェニル基、ナフチル基及び／又は置換フェニル基を使用することができる。

例えば下記文献公知の化合物を本発明の意味で使用することができ P-トルエンスルホン酸メチルエステル、ベンゼンスルホン酸メチルエステル、P-トルエンスルホン酸ドデシルエステル、P-トルエンスルホン酸エチルエステル、P-トルエンスルホン酸-P-ニトロベンジルエステル、P-トルエンスルホン酸-P-クロロベンジルエステル、エチルグリコールトシレート、シクロヘキシルトシレート、エチレングリコールジトシレート、ジグリコールジトシレート、シクロヘキシルメタンスルホネート、プロパンジオール (1・2) ジトシレート、O-、m-及び P-クロロ安息香酸エチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、α-メチロールベンゾインスルホン酸メチルエステル。

本発明のラッカーには、前記結合剤及び乳化剤のはかに、無機及び／又は有機顔料充填剤、フィルムレベリングの改質剤の如き普通の添加剤を含有していてもよい。

陰極で析出するのに適当な水性ラッカーは窒素

塩基性結合剤若しくは窒素塩基性で、かつ乳化剤として作用する化合物を、先づ有機低級カルボン酸で塩にかへるか又は無機鉍酸でその塩に変換することによつて製造される。

適当な酸若しくは酸性反応性物質は例えば辛酸、5 酢酸、無水マレイン酸、リン酸、塩酸又は硫酸等である。その際、窒素塩基性成分の一塩基当量につき、0.2-1.5酸当量を使用するのが望ましい。稀釈水溶液若しくは分散物のpHは通常2-8、好ましくは3-7である。陰極で析出するラツカーは使用前に調整し、固体成分を3-25重量% 10 好ましくは5-20重量%含有するようにする。

本発明のラツカーに必要な特徴づけられたエステルへの添加剤は水で分散する前に結合剤又はその混合物又は顔料ペーストに添加される。該エ 15 テルが固体又は粘稠な状態である場合には、溶液として添加するのが好都合である。必要なエステルは製品ラツカーに添加することもできるが、その場合常に該エステルの有機溶剤を使用しラツカーに充分分散するよう注意しなければならない。 20

顔料を加へていないラツカーでも顔料を加へたラツカーでも、前記エステルは陰極被覆の際、陰極に結線した電導性基体の上に有機薄層中におけるそのものの含量に応じて析出する。熱硬化の際同時に析出するエステルの触媒作用はその反応性 25 及びラツカー中に存在する結合剤もしくはその配合物によつて決まる。

この触媒作用は、エステルの協力が無い場合その被覆が180-190°で始めて充分に硬化するようなラツカーの場合殊に顕著に認められる。 30 何故ならばラツカーに前記エステルを添加することによつて焼き入れ時間若しくは焼き入れ温度を若しく減じることができ、にも拘らずその場合、充分な硬化が達成されるからである。電気浴ラツカーにおける潜在性触媒の効果は長期間にわたつて保証される。本発明によれば、固体樹脂部分に 35 対し0.1-5重量%、好ましくは0.5-3重量%の触媒は、その都度のテスト硬度が少くとも10%上昇するのに適当である。高濃度(3-5重量%)の場合には該エステルは更に析出されたラツ 40 カーフィルム中で流れ剤及びレベリング剤として作用する。

陰極で析出するフィルムにおけるフィルム硬度及び結合剤の網状化度の著しい上昇に関連しての

使用し得る潜在性硬化触媒の本発明による効果を証明し確認するために「テスト硬度」が調べられる。その際、触媒を添加しないか或は添加して顔料を加へ又は加へないラツカーを原料として適当な金属板上への被覆掛けが行われ、析出したフィルムは例えば20分/180℃で焼き入れられる。 5 ついで、約22又は30ミクロンのフィルムについてDIN53157によつて表面硬度が調べられ若しくは網状化密度を測定するために軟化するまでの秒で耐キシロール性を調べ、また溶解の容易性が調べられた。

本発明によつて焼き入れフィルムの表面硬度が事実上増加すると同時に 耐薬品性、有機溶媒耐性ならびに耐塩噴霧性が改善される。

以下実施例によつて本発明を更に説明する。その場合量及びパーセントの記載は重量部若しくは重量パーセントを意味している。

比較試験1

13重量部の	ジメチルアミノエチルメタアクリレート
15 "	1・4-ブタンジオールモノアクリレート
42 "	スチロール 及び
30	ブチルアクリレート

よりつくられエチルグリコール中65%に溶解した、ガードナーホルト粘度T-Vの共重合物を80:20の固形樹脂割合で水不溶性のメラミン樹脂XM1116(アメリカシアナミッド製品)と 30 混合する。

この98%のメラミン樹脂は6つのメチロール基を有しており、その70-80%はメタノールで30-20%はエタノールでエーテル化されている。100部の樹脂混合物を7部の50%酢酸 35 で中和し脱イオン水で10%なる固形物含量に稀釈する。このpH-値は4.4である。グラフアイト陽極を具った溶液中に順次4個の鋼板をそれぞれ陰極として結線し、150V直流で90秒被覆し20分各種温度で焼き入れする。

それぞれ170及び180℃で硬化した22μ 40 厚の乾燥フィルムは極めて軟かく且く容易に網状化しキシロールで約1/2分后には既に溶解し始めるが190若しくは200℃で硬化したフィルムは幾分硬く且つキシロール耐性である。

例 1~4

比較試験1同様に操作するが水で稀釈する前に樹脂混合にそれぞれ1%、2%、3%及び4%のp-トルオールスルホン酸エチルエステルを加へ、良く攪拌する。

ラッカー10%水溶液中で、陰極で被覆したこれらの鉄板をそれぞれ170、180、190及び200℃で20分間硬化する。この場合に得ら

れた約22μ厚のフィルムは本質的に比較試験1によるものよりも、より平滑で、より硬く且つ耐キシロール安定性が大きい。

比較試験1及び例1~4による被覆のケーニツヒ法によるペンデル硬度測定した被覆フィルム硬度、並びに対応する耐キシロール安定性は、表1に記されている。図1にはフィルム硬度がグラフで示されている(図1)。

表 1

フィルム硬化物に及ぼすp-トルオール
スルホン酸エチルエステルの触媒的影響
ケーニツヒ法による ペンデル 硬度(秒)

触媒%	20'/170℃	20'/180℃	20'/190℃	20'/200℃
—	—	21	90	140
1	—	70	139	190
2	25	112	161	200
3	78	156	182	200
4	113	177	186	194

耐キシロール安定性(軟化するまでの秒)

20'/180℃ 触媒なしで: 30秒

20'/180℃ 3%の触媒: 120秒

比較試験2

2・2-ビス-(4-ヒドロキシフェニール)-
-プロパンと、エピクロールヒドリンとの反応に
よつて得られ、0.20~0.225のエポキシド値
と0.32のヒドロキシル値とをもつエポキシド樹
脂の150部を、ジエタノールアミンの33部と
熔融状態で混合次いで68%の脂肪酸と30%の
樹脂酸より成り、145のヨード数と、175の
酸価を示すトル油部分と18℃で反応させる。酸
価が5以下になると、さらに180℃でマレイン化
したライン油(7%のマレイン酸無水物)の35
部と、5以下の酸価になるまで反応させる。得ら
れた樹脂を、エチルグリコール中80%に溶かす。

エチルグリコール5%溶液で、ガードナー・ホル
トによるM-Nなる粘度を有する。

固形物質の割合が80:20なる上記樹脂80部
と比較試験1で説明したメラミン樹脂20部より

なる樹脂混合物100を50%酢酸の8部で中和
し、且つ脱イオン水で固形物質含量が10%に稀
釈する。そのpH値は4.3である。

それぞれ、陰極として結線した4個の鉄板を順
次100ボルトの直流電圧でそれぞれ90秒被覆
する。そして20分間各種の温度で硬化する。そ
れぞれ170°及び180℃で焼入れした20μ
厚の被覆は、軟化し且つキシロールに容易に溶
解することができるが、190°~200℃で硬
化した被覆は満足すべきフィルムの硬度を示した。
しかし乍ら耐キシロール安定性はなお不十分であ
った。

例 5~8

比較試験2同様に操作するが、中和及び稀釈に
先立つて樹脂混合物にそれぞれ1%、2%、3%
及び4%のp-トルオールスルホン酸エチルエ
ステルを加へ良く攪拌する。

11

12

この10%水溶液ラッカー中で、陰極で被覆した鉄板を、それぞれ20分、170°、180°、190°及び200℃で硬化する。その場合得られた約22μ層厚のフィルムは、比較試験2により焼入れたフィルムよりも本質的に、より平滑で、より硬く、より耐キシロール安定性が大きい。 ※ ケーニツヒ法によるペンデル硬度として測定された比較試験2並びに例5-8による被覆のフィルム硬度並びに測定された耐キシロール安定性は、表2に記載されている。測定されたフィルム硬度は、図2にグラフとして示されている(図2)。

表 2

フィルム硬化物に及ぼすP-トルオール
スルホン酸エチルエステルの触媒的影響
ケーニツヒ法によるペンデル硬度(秒)

触媒%	20'/170℃	20'/180℃	20'/190℃	20'/200℃
—	—	31	100	160
1	—	80	153	202
2	30	115	162	210
3	81	172	198	207
4	119	190	200	205

耐キシロール安定性(軟化するまでの秒)

触媒なしで、20'/180℃:10秒

3%触媒、20'/180℃:300秒

比較試験3

(a) 5.6.5重量%のスチロール、(b) 10.0重量%のアクリル酸、(c) 3.3.5重量%の化学式 $C_{12}-14H_{22}-26O_3$ で示されるα-アルキルアルカンモノカルボン酸及び又はα・α-ジアルキルアルカンモノカルボン酸のグリシジルエステル(その際化合物a~cの量は結局100重量%になつており成分(b)は成分(c)に対して、カルボキシル基とグリシジル基の間の当量関係にある様に仕込まれる)とを共重合するとともに、エステル化することによって作られたヒドロキシル基を含有し、異種網状化した(キシロール中で60% OH数が80の)アクリル樹脂(特願昭45-36904号明細書共重合体1の製造の項参照)の120部比較試験1に説明したメラミン樹脂の20部及び比較試験2に説明した窒素塩基性エポキシ樹脂の13部とから作られた樹脂混合物に50%の酢酸の1部を添加した後よく攪拌し脱イオン水を徐々に添加し乍ら約15%の水性乳剤に

なる様に希釈する。それぞれ陰極に接続されていた4個の鉄板を、順次100ボルトで90秒被覆し、それぞれ20分、160°、170°、180℃で焼き入れる。約25μなる層厚の波立ちし易い乾燥フィルムは比較的柔軟でキシロールに容易に溶解する。

例 9

比較試験3同様に操作するが水で稀めるに先立つてその樹脂混合物に固形樹脂に対し3%のp-トルオールスルホン酸エチルエステルを加へる。

希釈した水性乳液中で陰極で被覆した鉄板をそれぞれ20分160°、170°、180℃で焼き入れる。約25μなる層厚の被覆は比較試験3で得られた対応するフィルムよりも、本質的に、より平滑で、より硬く、耐キシロール安定性がより大きい。

比較試験4

比較試験3に説明したアクリル樹脂の130部を比較試験1の、メラミン樹脂の20部と1-ヒ

13

ドロキシエチル-2-ヘプタデカニール-イシダ
ゾリンの10部と50%の酢酸の10部とを添加
しながら、相互によく混合し、次いで徐々に水を
添加して、15%の水性乳液に希釈する

120ボルトで、陰極で被覆した鉄板を20分
170℃で焼き入れる。約25μの層厚みの乾燥
フィルムは、波形になり易く比較的軟かく且つ
キシロールで容易に溶解する。

例 10

比較試験4の場合同様に操作するが水で希釈す
る前に、固形樹脂に対し、3%のp-トルオール
スルホン酸エチルエステルを加へる。

被覆し、焼き入れた鉄板は、硬くキシロールに
対する安定性が優れ約25μなる層厚みで平滑な
フィルムを有している。

比較試験5及び例11~19

各種の、触媒として適したエステルの相異なる
効果を測定するために、比較試験2に於て説明し
た樹脂混合物を使用する。触媒添加をしない比較
試験の外に樹脂混合物を水で希釈する前に、それ
ぞれ相応する2%のエステルを添加し、良く攪拌
する。

陰極で被覆され、180℃で20分焼入れた鉄
板の「テスト硬度」は、ケーニツヒ法によるベン
デル硬度の測定によつて決定された。かくて見出
された「テスト硬度」は、表3に記載されている。

14

表 3

各種のスルホン酸エステル及び
カルボン酸エステルのフィルム
硬化物に及ぼす触媒的影響

触 媒	「テスト硬度」 (フィルムの厚み 約22) ケーニツヒ法によ るベンデル
—	31
安息香酸メチルエステル	75
p-クロール安息香酸メ チルエステル	100
ジメチルテレフタレート	98
ベンゾルスルホン酸メチル エステル	110
p-トルオールスルホン 酸メチルエステル	120
p-クロールベンゾール スルホン酸メチルエステル	144
エチレングリコールジ ジレート	140
p-トルオールスルホン 酸-p-クロールベンチ ルエステル	130
α-メチロールベンゾイ ン-p-トルオールスル ホネート	125

30 比較試験6

比較試験1で説明した樹脂混合物の100部を
二酸化チタンRN59(ルチル型)を用い、顔料
対結合剤の割合を0.3:1でロール(dreiwalze)
によつて色顔料着色しつつ研磨次いで50%
酢酸の7部で中和し、脱イオン水で33%
なる固形含量に希釈攪拌する。PH-4,4であ
る。160ボルト、30℃で陰極で被覆した鉄板
を180℃で20分焼き入れる。30μなる厚み
のフィルムは、軟らかく、波形になり易くケー
ニツヒ法により測定し得る65秒なるベンデル硬
度を有している。エリツクセン深紋りは10mmであ
る。十字切傷で毀損した板は、ASTM-B
117-64による塩噴霧試験で240時間負荷
した後約4mmなる十字切傷焼

15

(Kreuzschnittunterrostung) を示す。

例 20

比較試験6と同様操作するが顔料添加に先だつた結合剤混合物に固形樹脂から計算して3%の p-tert-ブチルオールスルホン酸エチルエステルを添加する。

30 μ なる層厚の陰極での被覆は、180℃で20分焼き入れた後、180秒なるケーニツヒ法によるペンデル硬度をもつ平滑なフィルムを示す。エリクセン深紋りは9mmである。この十字切傷で毀損し、ASTM-B117-64なる塩噴霧試験で240時間負荷された板は約3mmなる十字切開焙焼を有する。

比較試験7

比較試験2で説明した樹脂混合物を、下記組成の灰色顔料中でロール(dreiwalze)で研磨する。

固形樹脂	100部
酸化チタンRN59(ルチル型)	14部
珪酸アルミ ASP600	14部
煤 プリントックスV	2部

50%酢酸の8部で中和した顔料ペーストを脱イオン水で13%なる固形物含量になるまで稀釈攪拌する。pH値は4.3である。

30℃、120ボルトで2分陰極で被覆した鉄板を、180℃で20分焼き入れる。

約25 μ 厚のフィルムは、軟らかく波形になり易く54秒なるケーニツヒ法による測定可能なペンデル硬度を有する。

そのエリクセン深紋りは>10mmである。

十字切傷で毀損し塩噴霧試験で240時間負荷した板は、約2mmなる除去可能な十字切傷焙焼を示す。

例 21

比較試験7の場合同様に操作するが結合剤混合物に顔料添加に先立つて固形樹脂に関して3%なる p-tert-ブチルオールスルホン酸エチルエステルを加へる。

鉄板上の約25なる層厚で陰極で被覆した被覆物は180℃20分焼き入れた後、196秒なるケーニツヒ法によるペンデル硬度を有する平滑なフィルムを示している。

こうして流れ剤(Fließmittel)及びレベリ

16

ング剤としての潜在的硬化触媒の添加が被覆且つ焼き入れられたフィルムに作用することが明らかである。

エリクセン深紋りは8mmである。

十字切傷で毀損し、ASTM-B117-64による塩噴霧試験を240時間行つた板は約2mmなる十字切傷焙焼を示す。

比較試験8

対称性4,4'-ジフェニロールプロパンのビス-(2-ヒドロキシプロピル)-エーテルの220部、ネオペンチルグリコールの58部及びアジピン酸の250部を原料として118mg/KOH/gなる恒常的酸価になるまでエステル化することによつてポリエステルを作る。次いでこのものを2-アミノ-2-ヒドロキシメチルプロパンジオール-1,3の125部と、0.8mmKOH/gなる酸価になるまで反応させる(製品A)。

別仕込みで、同様にして118mgのKOH/gなる酸価をもつポリエステルを作り、2-アミノ-2-エチルプロパンジオール-1,3の123部を用い0.7mgKOH/gなる酸価になるまで反応させる(製品B)。

次いでAとBとをヘキサメトキシメチルメラミンの430部と混合する。この混合物の60部とブチルグリコールの40部とを次に適度に加熱し乍ら混合し、次いで冷却後、磷酸(85%)の6部と混合する。

次いで水で、10%なる固形物含量になるまで稀釈する。次いでこの樹脂を、24ボルトの電圧で陰極で鉄板上で析出させ、それぞれ20分170℃及び180℃で焼き入れする。かくて軟かい光輝あるフィルムが得られる。同様の結果は、他の材料例へば銅、アルミニウム及び亜鉛鉄板にでも得られる。

例 22及び23

比較試験8同様に操作するが樹脂混合物に、磷酸で中和し且つ稀釈する前に、それぞれ1%乃至3%の p-tert-ブチルオールスルホン酸エチルエステルを加へ、よく攪拌する。10%ラッカー中で陰極で被覆した鉄板を、それぞれ170℃及び180℃で20分間硬化する。こうして得られたフィルムは、比較試験8によつて焼入れたフィルムよりも、本質的に、より滑らかで、より硬く、且つ耐

17

キシロール安定性がより大きい。

比較試験9

トリメチロールプロパンの46部、ネオペンチルグリコールの28部、対象性4・4'-ジフェニロールプロパンのビスー(2-ヒドロキシプロピル)-エーテルの240部及びアジピン酸の308部を117mg KOH/gなる恒常的酸価になるまでエステル化する。この製品は(クロロホルム対エチルグリコール9:1、20℃で測定)9.5ml/gなる限界粘度をもっている。

2-アミノ-2-ヒドロキシメチルプロパンジオール-1・3の143部と反応させた後、0.2mg KOH/gなる酸価をもつポリエステルが得られる。

比較試験8同様にして操作するがあとでヘキサメトキシメチルメラミンの400部と配合する。例22及び23同様、この場合もp-トルオールスルホン酸エチルエステルの添加は陰極で析出するラッカーフィルムをより良好に硬化させる作用をする。

比較試験10

2・2-ビスー(4-ヒドロキシフェニール)-プロパンとエピクロールヒドリンとの反応によつて得られたエポキシ樹脂(例えばDOW社製のエポキシ樹脂DER671)100部を、140℃で溶融し、2時間の間にジエタノールアミンの22部を強く攪拌し乍ら添加する。温度は140℃を超えてはならない。次いで温度を1時間以内で180℃に上げ、この温度を30分間保持する。次いでリジン脂肪酸の63部を加へ、その温度を200℃に上げる。この温度を、酸価が最高3mg KOH/gとなるまで保持する。反応水の除去はキシロール又はトルオールを使用して共沸によつて促進することが出来る。次いでマプレナール型HM(カセラ社製)のベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂の97部を加へる。この樹脂混合物の44部を適当に加熱し乍らn-ブタノール7部と混合し、冷却後、乳酸(70%)の1部と混合する。次いで、水で10%の固形体含量になるまで稀釈する。そして100ボルトの直流電圧で、樹脂フィルムを陰極で析出される。このフィルムを170℃及び180℃でそれぞれ20分間焼き入れる。こうして得られたラッカーフィルムは光沢が強く且つ軟かい。そして他の材

18

質、例えば銅、アルミニウム及び亜鉛鍍金板上にても造ることができる。

例 24~35

比較試験10同様に操作するが乳酸で、中和し水で稀釈する以前に樹脂混合物にそれぞれ1%乃至3%のp-トルオールスルホン酸エチルエステルを加へ、良く攪拌する。10%のラッカー中で陰極で被覆した鉄板はそれぞれ170℃及び180℃で20分間硬化する。この際得られたフィルムは比較試験10によつて焼き入れられたフィルムよりも本質的により滑らかで、より硬く、よりキシロール安定性が強い。

比較試験11

(英国特許第1132267号の例1による)

共重合体溶液中モノー(N・N-ジメチルアミノ)-エチルエステル単位1モル当り酢酸0.5モルを、モノー(N・N-ジメチルアミノ)-エチルメタクリレート10重量部、メタクリル酸のN-2-オキサ-4-メチルベンチルアミド25重量部及びn-ブチルアクリレート35重量部及びt-ブチルアクリレート30重量部から、n-ブタノールとp-キシロールとの同量混合物100重量部中で、常用の溶液重合法により製造した重合体の溶液に加える。全体を脱イオン水で稀釈して樹脂固形分10重量%にする。10重量%溶液のpH値は4.5である。50Vの直流電圧で、樹脂フィルムは陰極上で析出される。フィルムを170℃及び180℃でそれぞれ20分焼付ける。層厚約25μmの生ずるラッカーフィルムは光沢が強く、かつ軟かい(ケーニツヒ法ベンデル硬度:80秒)。この硬化は、抵抗性被覆には一般に充分でない。

例 36

比較試験11と同様に行なうが、ただし、使用準備済みラッカーにn-ブタノール中p-トルオールスルホン酸エチルエステルの溶液を、樹脂固形分に対して3重量%のエステルが含まれるような量で添加する。50Vの電圧で、陰極上で析出させ、得られたフィルムを170℃及び180℃の温度で焼付ける。

生じる被覆は、同等のフィルム厚で、比較試験11で得られたフィルムに比べて高い光沢を有し、120秒のケーニツヒ法ベンデル硬度を有する。このフィルム硬度は耐摩耗性被覆を有する。

19

添付図面には、第1図及び第2図にこの発明のラッカーを用いて陰極で被覆した鉄板のフィルム酸化に及ぼす触媒の影響が触媒含量との関連でグラフで示してある。その際ケーニツヒ法によるペンデル硬度(秒)の関係が本発明によつて含まれた触媒(重量%)との関連において示されている。記入されている測定曲線は、各温度、即ち170℃、180℃、190℃又は200℃で20分間、各触媒を用いて焼き入れたフィルムとペンデル硬度との関連を示すものである。

第1図に示されている測定結果は、例1～例4の澄明ラッカー被覆の試験結果に関するものである。その際アクリル樹脂とメラミン樹脂は80:20なる重量比で触媒としてはp-トルオールス

20

ルホン酸エチルエステルが、触媒含量との関連に於て含有されている。

第2図に示された測定結果は、例5～例8の澄明ラッカー被覆の試験結果に関するものである。その際、エポキシドエステル対メラミン樹脂の重量比は、80:20であり、触媒としてのp-トルオールスルホン酸エチルエステルは触媒含量との関連にて含有されている。

図面の簡単な説明

10 第1図は例1～例4によつて得られたラッカー被覆の試験結果を示すものであり、第2図は例5～例8によつて得られたラッカー被覆の試験結果を示すものである。

Fig. 1

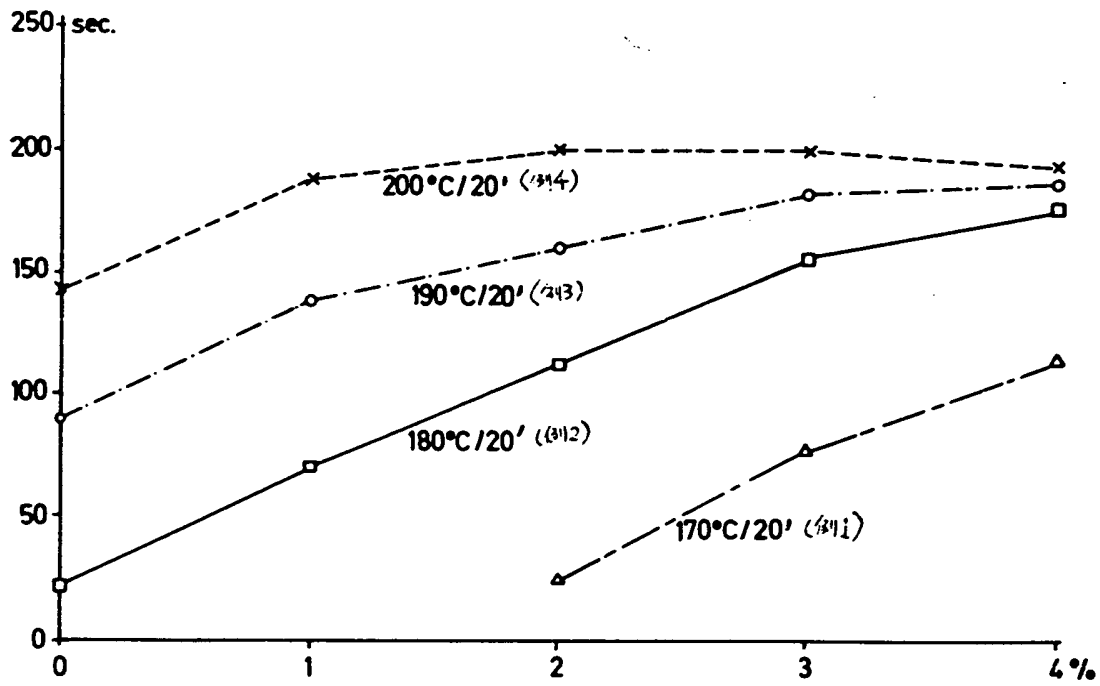


Fig. 2

